ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2020, том 84, № 9, с. 1269–1271

УДК 537.226

ВЛИЯНИЕ ИЗОПРОПАНОЛА НА РЕЛАКСАЦИЮ УНИПОЛЯРНОГО СОСТОЯНИЯ КРИСТАЛЛА ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

© 2020 г. С. Д. Миловидова[1, *], О. В. Рогазинская[1], Б. М. Даринский[1]

[1]*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Воронежский государственный университет", Воронеж, Россия*

**E-mail: milovidova@phys.vsu.ru*

Поступила в редакцию 10.04.2020 г.
После доработки 29.04.2020 г.
Принята к публикации 27.05.2020 г.

Представлены результаты исследования влияния молекул изопропанола на пироэлектрические свойства кристалла триглицинсульфата. Показано возникновение внутренних смещающих полей, которые приводят к стабильности пироэлектрических свойств после тепловых и полевых воздействий.

DOI: 10.31857/S0367676520090252

Исследование свойств сегнетоэлектрических материалов продолжает оставаться актуальным направлением физики конденсированного состояния в связи с перспективами их применения в новейших устройствах микро-, наноэлектроники и телекоммуникаций.

Кристалл триглицинсульфата (ТГС) – один из классических водородосодержащих сегнетоэлектриков, интересный по своим фундаментальным свойствам и перспективный для применения в твердотельной электронике.

"Номинально" чистые кристаллы ТГС (без специально вводимых примесей) имеют нестабильную доменную структуру, что мешает их практическому применению, например, в качестве чувствительных элементов различных пиродатчиков. Для создания устойчивого к различным воздействиям состояния, т.е. униполярности, кристаллов ТГС в них при выращивании вводят разного рода примеси или облучают образцы рентгеновскими лучами [1].

Как известно [1], сегнетоэлектрические свойства кристаллов ТГС определяются в основном водородными связями между атомами азота, водорода и кислорода. Поэтому свойства кристаллов ТГС во многом зависят от состояния воды, как при их синтезе и выращивании, так и при различных внешних воздействиях. Вода уникальна по своему строению и свойствам [2]. Аномальным является ее теплопроводность, зависимость диэлектрической проницаемости от давления и другие свойства. Все это объясняется особенностями структур, образуемых молекулами воды при различных агрегатных состояниях, связанных с температурой, давлением и другими внешними факторами [3].

В [4] обнаружено, что кристаллы ТГС, выращенные при отрицательных температурах, являются униполярными, что связывают с изменением водородных связей в этих условиях и формированием ростовых дефектов.

С этой точки зрения представляет интерес исследование свойств кристалла ТГС, выращенного из водного раствора с изопропиловым спиртом ($CH_3CH(OH)CH_3$), так как спирты геометрически подобны молекуле воды. Их можно рассматривать как производные воды (H–O–H), в которых один атом водорода замещен на органическую функциональную группу (R–O–H). В водных растворах спиртов происходит изменение водородных связей, что приводит к изменению свойств растворов. С ростом концентрации изопропанола (ИПС) в воде, например, температура замерзания уменьшается от –7°C (при 20%) до –57°C (при 90% содержании ИПС) [3].

Целью настоящей работы является исследование стабильности пироэлектрических свойств кристаллов ТГС с изопропанолом и сравнение полученных результатов со свойствами чистых и низкотемпературных кристаллов.

Кристаллы ТГС были выращены при постоянной температуре (23°C) методом испарения насыщенного водного раствора с 20% содержанием изопропилового спирта из неконтролируемых точечных затравок (в дальнейшем кристаллы ТГС + ИПС). Выращенные кристаллы имели размеры по осям *X*, *Y* и *Z* соответственно ~23, 28 и 5 мм с ярко выраженными гранями обычного ТГС.

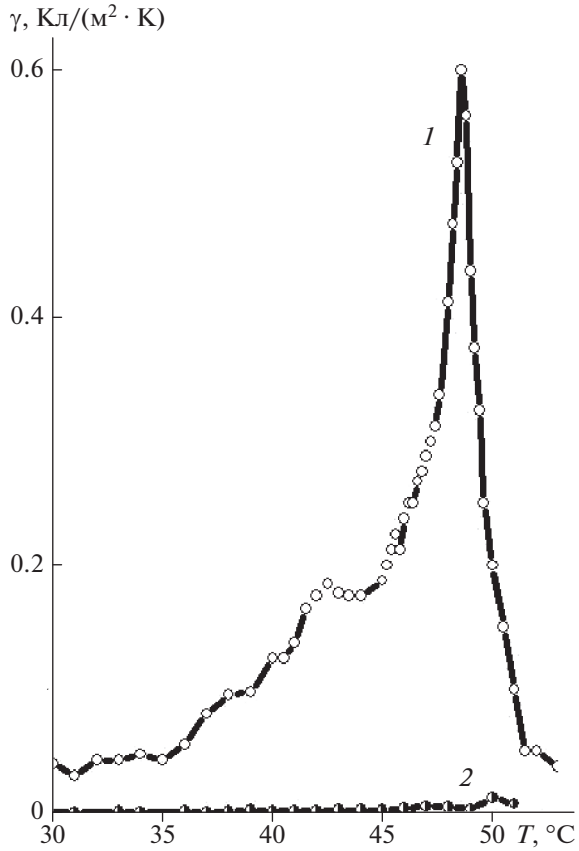

Рис. 1. Зависимость пирокоэффициента от температуры образца чистого кристалла ТГС, выращенного при низких температурах: *1* – первое, *2* –повторное измерение.

Кристаллы номинально чистого кристалла ТГС и кристаллов ТГС с примесью молекул L,α-аланина (2 мол. % в растворе) и трехвалентных ионов хрома (0.3 мол. % в растворе) были выращены методом понижения температуры насыщения раствора при температурах близких к точке эвтектики раствора триглицинсульфат–вода (–5°С) из неконтролируемых точечных затравок в интервале от 0 до –5°С (в дальнейшем, низкотемпературные кристаллы).

Исследования проводились на образцах, имеющих вид плоских пластинок полярного *Y*-среза размером 5 × 5 × 1 мм, полученных по методике [4], с напыленными серебряными электродами.

Пироэлектрические исследования проводились квазистатическим методом с помощью кулонометра UT-6801A с чувствительностью по заряду 10^{-17} Кл. Температура измерялась цифровым термометром с точностью ±0.1 К.

Исследования петель диэлектрического гистерезиса всех указанных кристаллов ТГС показали наличие внутренних смещающих полей, т.е. униполярности [5].

Как известно [1], в номинально чистых, случайно униполярных, кристаллах ТГС значения пироэлектрического коэффициента после перехода через точку фазового перехода значительно уменьшаются при последующих нагревах во всем интервале температур от комнатных до точки Кюри. На рис. 1 представлены температурные зависимости пирокоэффициента для номинально чистого ТГС, но выращенного при отрицательных температурах. Ростовая униполярность, которая обнаруживалась по смещению петель гистерезиса ($E_{см}$ ~ 50 В/см) [4], исчезает после перевода образца через точку Кюри (49°С). Пироэлектрический коэффициент при повторном измерении близок к нулю во всем исследованном диапазоне температур от комнатных до фазового перехода (кривая *2* рис. 1).

В образцах же кристаллах ТГС + ИПС значения пироэлектрического коэффициента γ значительно больше (кривая *1* рис. 2*а*). При повторных измерениях значения γ незначительно уменьшаются (кривая *2* рис. 2*а*).

Введение в низкотемпературный кристалл ТГС при его выращивании молекул L,α-аланина приводит к еще большому увеличению пирокоэффициента γ и его стабильности при повторных измерениях (рис. 2*б*). Похожий стабильный результат наблюдается и для образцов, выращенных при низких температурах кристалла ТГС с примесью ионов хрома (рис. 2*в*). Следует отметить, что такая степень униполярности наблюдается и в кристаллах ТГС, выращенных при температурах (40–48°С), близких к точке Кюри чистого ТГС. Однако концентрация, например, молекул L, α-аланина должна быть почти на порядок больше [6].

Необходимо подчеркнуть, что при комнатных температурах значения пирокоэффициента в кристаллах ТГС с изопропанолом практически такие же, как и в кристаллах с молекулами L,α-аланина. Потому для практического применения можно использовать и тот и другой кристалл. Однако с экономической точки зрения предпочтение имеет кристалл ТГС с изопропанолом.

Структура кристаллов ТГС представляет сложную упаковку молекул глицина CH_2NH_2COOH и тетраэдров SO_4, связанных между собой водородными связями типа – O–H–...O и N–H–...O [2]. Сегнетоэлектрические свойства ТГС обусловлены упорядочением протонов водородных связей, что приводит к возникновению диполей у молекул глицина и сульфат-ионов, т.е. к появлению в структуре ТГС реверсируемого дипольного момента.

Униполярность кристаллов ТГС, выращенных при отрицательных температурах, объясняется тем [4], что в воде при таких температурах (–4–0°С) в большом количестве присутствуют макроскопические объекты, представляющие группы упоря-

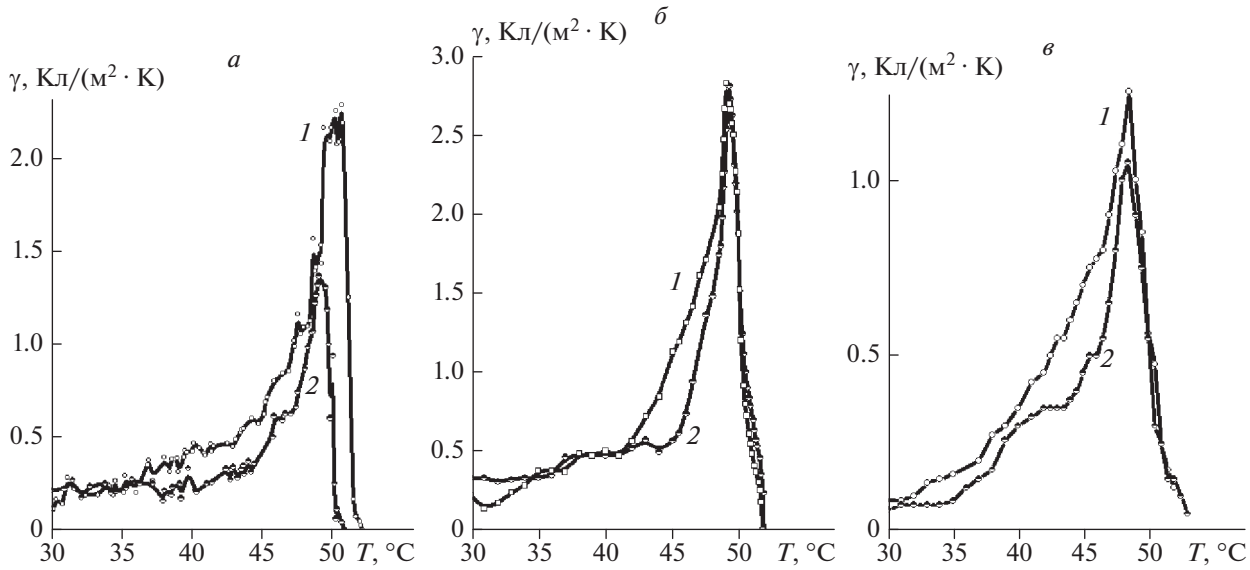

Рис. 2. Зависимость пирокоэффициента от температуры образца кристалла ТГС с примесью: изопропанола (*а*), L,α-аланина (2 мол. % в растворе), выращенного при отрицательных температурах (*б*), ионов хрома (0.3 мол. % в растворе), выращенного при отрицательных температурах (*в*). Обозначения: *1* – первое, *2* – повторное измерение (*а*).

доченных молекул воды, связанных водородными связями.

Молекулы изопропанола являются диполями, как и молекулы L,α-аланина. Однако если молекулы L,α-аланина по своим размерам больше замещаемых молекул глицина, то молекулы изопропанола, наоборот, меньше [5]. Поэтому, молекулы L,α-аланина приводят и к механическому закреплению соседних молекул глицина.

С другой стороны, молекулы изопропанола, замещая часть молекул глицина, способны увеличивать роль и размеры указанных кластеров. Последние, как и в "чистом" кристалле ТГС [4], могут создавать в растущем кристалле макроскопические полярные области, приводящие к появлению внутреннего смещающего поля, к стабилизации доменной структуры, и как следствие, пироэлектрических свойств, что и наблюдается в исследуемом кристалле ТГС с изопропанолом. Не исключено, что молекулы воды в этих кластерах могут проявлять сегнетоэлектрические свойства, наличие которых предполагается в работах [7, 8].

Обобщая полученные результаты, можно отметить, что для создания униполярного состояния и стабильного к внешним воздействиям пироэлектрического эффекта кристаллов ТГС, кроме используемых в настоящее время методов (введение в растущий кристалл примесей замещения или внедрения, а также обработки готовых образцов жестким электромагнитным излучением) можно добавить следующее:

1. Выращивание кристаллов ТГС при отрицательных (близких к температуре эвтектике триглицинсульфата ~–7°C) температурах.

2. Изменение свойств водного раствора, из которого выращивается кристалл. Выращивание ТГС из водного раствора с изопропанолом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lines M., Glass A. Ferroelectrics and related materials. M.: Mir, 1981. 736 p.
2. *Яценко О.Б.* // Конд. среды и межфаз. границы. 2005. Т. 7. № 4. С. 467.
3. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М: Изд-во АН СССР, 1957. 181 с.
4. *Rogazinskaya O.V., Milovidova S.D., Sidorkin A.S. et al.* // Ferroelectrics. 2004. V. 307. P. 251.
5. *Rogazinskaya O.V., Milovidova S.D., Sidorkin A.S., Yatsenko O.B.* // Ferroelectrics. 2013. V. 444. P. 156.
6. *Миловидова С.Д., Бабичева Н.Г., Рогазинская О.В., Сидоркин А.С.* // ФТТ. 2009. Т. 51. № 7. С. 1433.
7. *Миловидова С.Д., Рогазинская О.В., Даринский Б.М. и др.* // Мат. INTERMATIC–2017. Ч. 1. (Москва, 2017). С. 116.
8. *Gorshunov B.P., Torgashev V.I., Zhukova E.S. et al.* // Nat. Commun. 2016. V. 7. Art. № 12842.